

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации Ильина Дмитрия Валерьевича на тему «Новые ионные жидкости и двухфазные водные системы на основе четвертичных аммониевых солей для экстракции и определения ионов металлов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия

Несмотря на бурное развитие инструментальной базы аналитической химии, потребность в разделении и концентрировании не исчезает, и в ряде случаев количественное выделение определяемых микроэлементов из многокомпонентных матриц остается лимитирующей стадией анализа. В жидкостной экстракции, которая является одним из важных методов разделения, наиболее часто применяют молекулярные органические растворители, имеющие ряд недостатков, в частности, они горючи, летучи, и токсичны. Перспективным представляется переход к экологически дружелюбным экстракционным системам на основе ионных жидкостей (ИЖ), которые обладают высокой термической и химической стабильностью, не воспламеняются и отличаются достаточно низкой токсичностью. При этом условием широкого применения ИЖ являются простота и низкая себестоимость их синтеза. Данное условие, однако, можно выполнить далеко не для всех известных на сегодняшний день ИЖ. Диссертационная работа Д.В.Ильина посвящена всестороннему изучению экстракционных систем на основе солей четвертичного аммония, а также их применению в аналитической химии, и, бесспорно, является **актуальной**.

В исчерпывающем литературном обзоре автором рассмотрены физико-химические свойства аммониевых ИЖ и примеры их использования для экстракции ионов металлов. Систематизированы подходы к применению ИЖ в микроэкстракционном концентрировании, особое внимание уделено экстракции в ИЖ, образующиеся *in situ*. Также обобщены данные о применении двухфазных водных систем (ДФВС) для экстракции ионов металлов.

В экспериментальной части перечислены исходные вещества и их характеристики, использованное оборудование, дано подробное описание техники эксперимента. Представлены методики синтеза ИЖ, приведены их физико-химические свойства. Описаны характеристики пористого коллектора, нетканого полипропилена, и методика его очистки. Дана информация о сертифицированных и реальных образцах, представлены параметры определения металлов методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной и микроволновой плазмой (ИСП-АЭС и МП-АЭС).

Следует отметить следующие наиболее значимые результаты, полученные Д.В.Ильиным. Предложен вариант дисперсионной микроэкстракции в аммониевые гидрофобно-гидрофильные ИЖ (ГГИЖ): N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS), диоктилсульфосукцинат тетрагексиламмония (THADOSS) и диоктилсульфосукцинат тетрабутиламмония (TBADOSS), образующиеся *in situ* при смешении в водном растворе солей. Показано, что экстракционные системы на основе THADOSS и TBADOSS обеспечивают количественное извлечение тяжелых металлов из водных растворов в присутствии комплексообразующего реагента 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР). Проведено концентрирование тяжелых металлов перед их определением методом МП-АЭС.

Впервые для экстракционного концентрирования использована двухфазная водная система на основе бромида тетрагексиламмония (ТНАВ), не требующая введения высаливателя. Показано, что ДФВС ТНАВ–H₂O пригодна для эффективного группового концентрирования тяжелых металлов с последующим определением методом МП-АЭС. Подобраны оптимальные параметры определения металлов непосредственно в экстракте. Продemonстрировано, что концентрирование позволяет значительно улучшить пределы определения для образцов с высоким солевыми содержанием, например, для морской воды.

Изучена экстракция тяжелых металлов в ДФВС на основе солей четвертичного аммония, образующихся в присутствии высаливателя. Система на основе бромида тетрабутиламмония (ТВАВ)– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ для группового концентрирования металлов применена впервые. Впервые реализовано сочетание концентрирования металлов в присутствии реагента ПАР в ДФВС ТВАВ– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ с их последующим определением методом ИСП-АЭС. Для отделения малого объема экстракта от водной фазы для дальнейшего анализа использован методический прием – фильтрование пробы через пористый коллектор, пропускающий воду, но задерживающий экстракт.

Данные результаты, несомненно, отличаются **научной новизной**. Сделанные выводы и сформулированные рекомендации **обоснованы**.

Д.В. Ильиным показано, что новые экстракционные системы на основе ИЖ обеспечивают количественную экстракцию ионов тяжелых металлов, позволяют достигать высоких коэффициентов концентрирования и могут успешно сочетаться с методами МП-АЭС и ИСП-АЭС, что имеет **практическую значимость**.

Достоверность полученных Д.И. Ильиным результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов анализа и подтверждена статистической оценкой погрешностей, высокой воспроизводимостью данных и их согласованностью с результатами анализа стандартных образцов.

В целом, диссертация написана хорошим русским языком, тщательно проработана и производит очень благоприятное впечатление.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

В качестве замечаний можно отметить следующее.

1. Было бы полезно обосновать сочетание экстракционных систем, используемых для выделения меди, свинца, никеля, кобальта, цинка и кадмия, с методами их определения. Почему, например, после экстракционного концентрирования металлов в системе ТНАВ–вода их определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой, а после извлечения в системе ТВАВ– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ –вода/ПАР – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой?
2. Для наиболее перспективных экстракционных систем, обеспечивающих количественное извлечение тяжелых металлов, следовало отдельно обсудить диапазон возможных коэффициентов концентрирования.
3. Низкие пределы обнаружения тяжелых металлов, полученные с использованием сочетания экстракционного концентрирования металлов в системе ТВАВ– $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ –вода/ПАР и их определения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, было бы полезно сопоставить с возможностями прямого определения элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.
4. Последний абзац раздела «научная новизна» скорее относится к «практической значимости».

Высказанные замечания имеют частный характер и не снижают достоинств работы, которая по актуальности, новизне и достоверности полученных результатов, обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, а также практической ценности удовлетворяет требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к диссертациям на соискание степени кандидата наук. Содержание работы соответствует паспорту специальности 02.00.02 – аналитическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в

Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Диссертация оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Ильин Дмитрий Валерьевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук
ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией геохимии наночастиц
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина
и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической
химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН)



Федотов Петр Сергеевич

4 декабря 2019 года

Контактные данные:

тел.: 7(916)3445677, эл. почта: fedotov_ps@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация: 02.00.02 – аналитическая химия

Адрес места работы:

ГЕОХИ РАН, 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина, дом 19.

Телефон: 7(499)1378608, эл. почта: fedotov@geokhi.ru



Подпись руки
удостоверяю

Федотова Петра Сергеевича
Зав. канцелярией ГЕОХИ РАН
04.12.19